

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
27 janvier 2005 (27.01.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2005/007743 A2

(51) Classification internationale des brevets⁷ : C08L 63/10

(74) Mandataire : LEHU, Jean; Brevatome, 3, rue du Docteur
Lancereaux, F-75008 Paris (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2004/050333

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,
MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international : 15 juillet 2004 (15.07.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :

03 50334 16 juillet 2003 (16.07.2003) FR

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI,
SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) : COM-
MISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE [FR/FR];
31-33, rue de la Fédération, F-75752 Paris 15ème (FR).
CERAM FIXE [FR/FR]; 71-73, rue Henri Martin, B.P.
0647, F-37206 Tours Cedex 3 (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : GRECH,
Eric [FR/FR]; 9, rue Félix Nadar, F-37100 Tours (FR).
BESNARD, Olivier [FR/FR]; 89, rue de Beigneux,
F-37250 Veigne (FR). LEBRET, Bruno [FR/FR]; 12,
rue du Castel, F-37300 Joue-les-Tours (FR). PENNARD,
Jacky [FR/FR]; 12, chemin des Esnault, F-37270 Veretz
(FR). PENNARD, Franck [FR/FR]; 96, rue de Sardelle,
F-37250 Veigne (FR).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: PHOTOPOLYMERIZABLE COMPOSITION BASED ON AN EPOXYVINYLESTER RESIN AND A URETHANE
ACRYLATE RESIN AND USE THEREOF FOR MAKING DENTAL PROSTHESIS PREFORMS AND/OR MODELS

(54) Titre : COMPOSITION PHOTOPOLYMERISABLE A BASE D'UNE RESINE EPOXYVINYLESTER ET D'UNE RESINE
URETHANE ACRYLATE ET UTILISATION DE LADITE COMPOSITION POUR REALISER DES PREFORMES ET/OU DES
MAQUETTES DE PROTHESES DENTAIRES

(57) Abstract: The invention concerns a photopolymerizable composition comprising: at least one epoxyvinylester resin, at least
one urethane acrylate resin, at least one organic silicon-free particulate filler having an average particle size less than 10 µm and a
specific surface more than 10 m²/g, at least one photoinitiator. Said composition is in particular useful for making dental prosthesis
preforms and models.

(57) Abrégé : La présente invention a trait à une composition photopolymérisable comprenant : au moins une résine époxyvinylester
; au moins une résine uréthane acrylate ; au moins une charge particulaire organique non siliconée présentant une taille moyenne de
particules inférieure à 10 µm et une surface spécifique supérieure à 10 m²/g ; au moins un photoinitiateur. Cette composition trouve
notamment son application dans la fabrication de préformes et de maquettes de prothèse dentaire.

WO 2005/007743 A2

**COMPOSITION PHOTOPOLYMERISABLE A BASE D'UNE RESINE
EPOXYVINYLESTER ET D'UNE RESINE URETHANE ACRYLATE ET
UTILISATION DE LADITE COMPOSITION POUR REALISER DES
PREFORMES ET/OU DES MAQUETTES DE PROTHESES DENTAIRES**

5

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention se rapporte à des compositions photopolymérisables à base de résines.

10 Ces compositions sont spécialement destinées au domaine dentaire, en particulier pour réaliser des préformes et/ou des maquettes de prothèse dentaire, et encore plus particulièrement des maquettes de prothèse dentaire adjointe amovible.

15 Une prothèse dentaire adjointe est un dispositif destiné à remplacer une ou plusieurs dents et leurs tissus de soutien (os et gencive) qui se seraient résorbés, ou plus simplement à reconstituer une dent fortement délabrée. Suivant que la prothèse
20 dentaire peut ou non être mise en place et ôtée par le patient, elle est qualifiée d'amovible ou d'inamovible. Ces prothèses peuvent être réalisées en métaux, en résines synthétiques ou en céramiques.

25 **ETAT DE LA TECHNIQUE ANTERIEURE**

Généralement, la réalisation d'une prothèse dentaire, lorsqu'il s'agit d'une prothèse dentaire amovible métallique comprend les étapes suivantes :

- une étape de prise d'empreinte, effectuée
30 en appliquant sur la partie buccale à pourvoir d'une prothèse, un matériau à prise rapide (tels que des

alginates, un élastomère, un hydrocolloïde) de manière à obtenir une reproduction en relief (dite reproduction négative) de ladite partie buccale ;

5 - une étape de réalisation d'un modèle en un matériau, par exemple du plâtre ou une résine polyuréthane (ledit modèle étant désigné couramment par la terminologie « maître modèle »), consistant à couler ledit matériau dans l'empreinte précédemment préparée ;

10 - une nouvelle étape de prise d'empreinte en gélatine ou en silicone par contre-moulage du précédent modèle;

 - une étape de réalisation d'un modèle en revêtement, par coulée de revêtement dans l'empreinte en gélatine ou en silicone ;

15 - une étape de réalisation d'une maquette en cire sur le modèle en revêtement ;

 - une étape de positionnement de l'ensemble constitué de la maquette et du modèle dans un cylindre suivi d'une mise en revêtement dudit ensemble, de
20 manière à obtenir un moule en revêtement ;

 - une étape de calcination de la cire dans un four ;

 - une étape de coulée d'un métal ou alliage métallique en fusion dans les parties du moule en
25 revêtement laissées vacantes par la calcination de la maquette en cire ;

 - une étape de destruction du moule en revêtement, après solidification par refroidissement du métal ou alliage, de façon à libérer la prothèse et
30 désinsérer le modèle en revêtement de celle-ci.

Comme il ressort clairement de ce paragraphe, la réalisation d'une prothèse dentaire, dans la mesure où elle comprend un grand nombre d'étapes, se révèle très coûteuse et très longue.

5 Des recherches ont ainsi porté sur l'élaboration de nouveaux matériaux ou nouvelles compositions qui permettraient de faciliter la réalisation des prothèses dentaires, notamment en permettant de diminuer le nombre d'étapes nécessaires à
10 l'obtention de ces prothèses.

En particulier, des compositions photopolymérisables, dans le domaine dentaire ont déjà été utilisées comme substances destinées à participer à
15 l'élaboration de prothèses dentaires.

Ainsi, dans la demande de brevet EP 0879257 [1], il est décrit une composition polymérisable comprenant une résine époxydique cycloaliphatique, une charge minérale ainsi qu'un initiateur de
20 polymérisation. Toutefois, cette composition a pour inconvénient de présenter un retrait important lors de la polymérisation, ce qui la rend peu fiable pour la réalisation de maquettes à dimensions appropriées. Du fait de la présence d'une charge minérale, cette
25 composition est également difficilement malléable et ne peut être calcinée complètement. Par conséquent, elle ne peut être substituée, comme cela est le cas de la cire, par un alliage coulé ou injecté.

Dans le brevet US 3,709,866 [2], il est
30 décrit également une composition photopolymérisable comprenant une résine aromatique diméthacrylate ou

éventuellement un adduit d'un diisocyanate sur une telle résine, une charge vitreuse à base de silicium ainsi qu'un photoinitiateur. Cette composition présente l'inconvénient d'être difficilement modelable, en raison notamment de la présence de la charge vitreuse et ne peut être calcinée totalement.

Les compositions décrites dans l'art antérieur présentent ainsi toutes un ou plusieurs des inconvénients suivants :

10 - elles présentent, après photopolymérisation, un retrait supérieur à 1%, ce qui les rend peu fiables pour les réalisations de maquettes à dimensions appropriées ;

15 - elles conduisent à des taux de calcination faibles, du fait notamment de la présence de charges minérales ;

 - elles ne se prêtent pas facilement au modelage ;

20 - elles n'ont pas de mémoire de forme, qui permettrait d'obtenir une maquette fidèle, après désinsertion de cette maquette de son modèle ;

 - elles n'offrent pas une élasticité suffisante pour réaliser une maquette, qui puisse être désinsérée de son modèle sans altération de forme.

25 **EXPOSÉ DE L'INVENTION**

Le but de la présente invention est de proposer de nouvelles compositions ne présentant pas les inconvénients précités, et présentant plus particulièrement un retrait inférieur à 1% après photopolymérisation, des propriétés mécaniques intéressantes telles qu'une contrainte à la rupture

allant de 10 à 100 Mpa et un allongement à la rupture pouvant être d'environ 5%, un taux de calcination de 100%.

5 Le but précité est atteint, conformément à l'invention par une composition photopolymérisable comprenant :

- au moins une résine époxyvinylester;
- au moins une résine uréthane acrylate ;
- 10 - au moins une charge particulaire organique non siliconée présentant une taille moyenne de particules inférieure à 10 μm et une surface spécifique supérieure à 10 m^2/g ; et
- au moins un photoinitiateur.

15

De l'association des éléments entrant dans la composition susmentionnée, il résulte une composition se présentant sous forme d'une pâte présentant les caractéristiques suivantes :

- 20 - une diminution du retrait à la polymérisation, par rapport à des compositions de l'art antérieur, ceci grâce notamment à l'association dans la composition de l'invention d'au moins une résine époxyvinylester et d'au moins une résine uréthane
- 25 acrylate ;

- une rigidité importante, permettant d'obtenir des contraintes à la rupture de 10 à 100 Mpa ;

- une élasticité suffisante pour conférer à
- 30 la composition les propriétés finales recherchées, à

savoir un allongement à la rupture pouvant être d'environ 5% ;

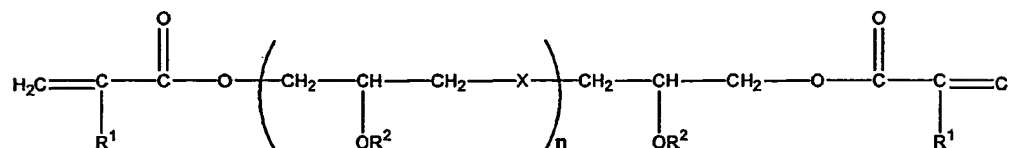
- une faculté de mise en forme aisée en raison notamment de la présence d'une charge organique
- 5 présentant les caractéristiques particulières susmentionnées.

Comme mentionné ci-dessus, la composition de l'invention comprend au moins une résine

10 époxyvinylester.

Selon l'invention, on entend, dans ce qui précède et ce qui suit, par résine époxyvinylester, une résine résultant de l'addition d'un acide acrylique ou méthacrylique sur une résine époxydique.

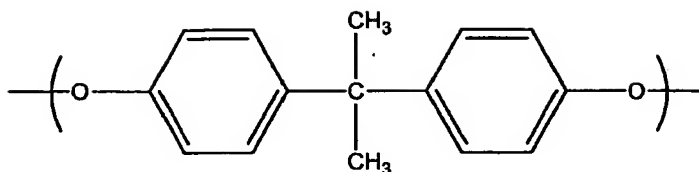
15 Selon l'invention, des résines époxyvinylesters avantageuses peuvent répondre à la formule générale suivante :



20 dans laquelle :

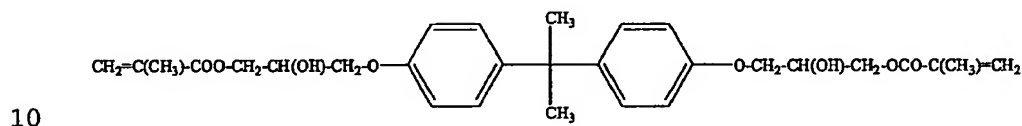
- R¹ représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ;
 - R² représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle comportant de 1 à 3 atomes de carbone ;
 - X représente un motif bisphénolique A ;
 - n est un entier allant de 1 à 10.
- 25

Le motif bisphénolique A susmentionné correspond à un motif de formule :

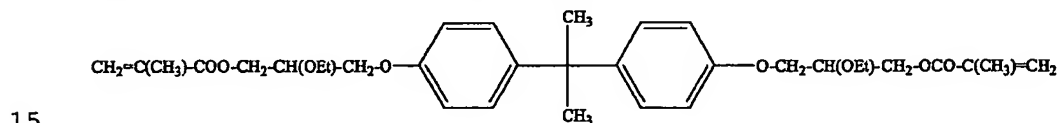


Des résines époxyvinylesters
 5 particulièrement avantageuses dans le cadre de cette invention sont :

- le bis-GMA ou [2,2-bis(4-(2-hydroxy-3-méthacryloyloxypropoxy)phényl)propane] répondant à la formule suivante :



- le bisphénol diméthacrylate éthoxylé, répondant à la formule suivante :



avec Et représentant un groupe éthyle.

20 Les résines de cette invention peuvent être disponibles commercialement chez les fournisseurs Cray-Valley, UCB, Sigma-Aldrich.

Les résines époxyvinylesters de la présente invention peuvent également être préparées aisément
 25 comme cela est mentionné ci-dessus par réaction d'une

résine époxydique avec un acide acrylique ou méthacrylique, suivie éventuellement d'une réaction d'alkylation des fonctions -OH présentes.

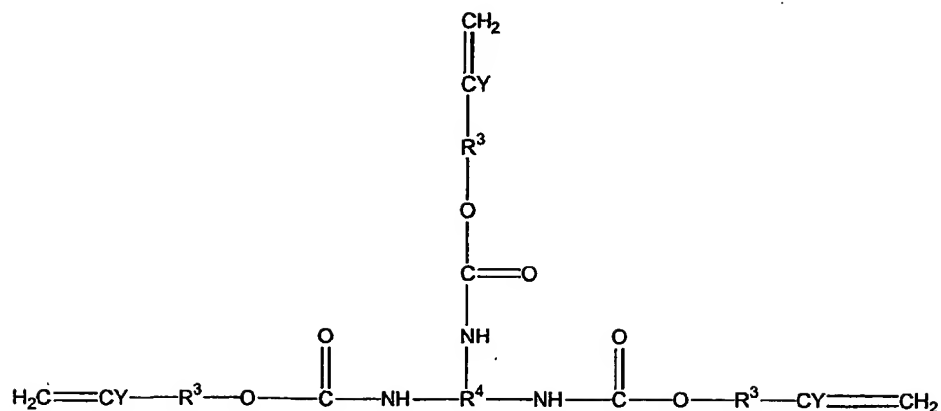
De préférence, les résines époxyvinylesters
5 sont présentes dans la composition à une teneur allant de 18 à 50% en poids par rapport au poids total de la composition.

La présence d'au moins une résine époxyvinylester dans la composition contribue à
10 conférer à celle-ci une diminution du rétrécissement à la polymérisation, une diminution d'absorption d'eau.

Comme mentionné ci-dessus, la composition de l'invention comprend également au moins une résine
15 uréthane acrylate.

Les résines uréthanes acrylates sont des résines résultant de la réaction d'un composé isocyanate (par exemple, un composé diisocyanate ou triisocyanate) sur un groupe -OH d'un monomère acrylate
20 ou méthacrylate.

Des résines uréthanes acrylates avantageuses de l'invention peuvent être représentées par la formule générale suivante :



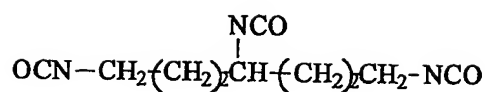
dans laquelle :

- 5 - R³ représente un groupe de formule
 -CH₂-(CH₂)_n-O-CO- avec n étant un entier
 égal à 1 ou 2 ;
 - Y représente H ou -CH₃ ;
 - R⁴ représente un groupe alkylène
 10 comportant de 1 à 10 atomes de carbone.

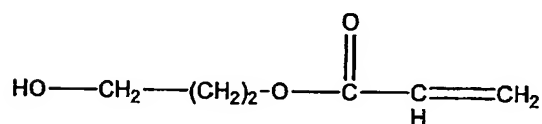
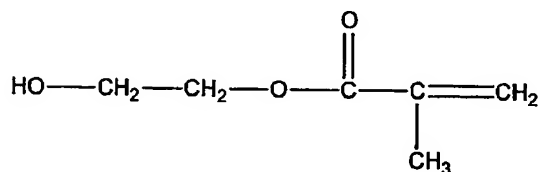
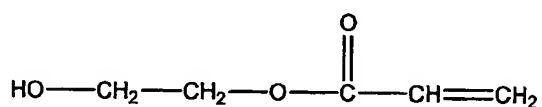
Des résines uréthanes acrylates
 particulièrement avantageuses dans le cadre de
 l'invention peuvent être des résines commercialisées,
 telles que celles disponibles chez Cray-Valley, sous
 15 les appellations CN945A60 et CN934.

Ces résines peuvent être préparées,
 également, comme cela est mentionné par réaction d'un
 composé isocyanate avec un groupe -OH d'un monomère
 20 acrylate ou méthacrylate.

Un composé isocyanate adéquat peut être le
 composé répondant à la formule ci-dessous :



Des monomères acrylates ou méthacrylates
adéquats peuvent être choisis, par exemple, parmi ceux
5 de formule :



De préférence, les résines uréthanes
acrylates sont présentes dans la composition à une
10 teneur allant de 1 à 50% en poids par rapport au poids
total de la composition.

La présence d'au moins une résine uréthane
acrylate dans la composition contribue à conférer à
celle-ci une importante rigidité de même qu'une
15 importante viscosité, ainsi qu'une faible absorption
d'eau.

La composition de l'invention comprend également une charge organique particulaire non siliconée.

On précise que, dans ce qui précède et ce qui suit, on entend par charge organique particulaire non siliconée une charge comprenant exclusivement des composés organiques, à savoir des composés à base de carbone et d'hydrogène, et éventuellement d'azote, d'oxygène et de fluor, mais dépourvue de silicium, ladite charge étant sous forme de particules solides. Cette charge doit présenter des caractéristiques spécifiques conférant à la composition une grande malléabilité, une certaine élasticité et une rigidité pour son propre poids, une amélioration de la stabilité de la composition ainsi qu'une diminution de l'aspect collant des résines susmentionnées.

Pour cela, la charge organique non siliconée particulaire de l'invention présente une taille moyenne de particules (c'est-à-dire un diamètre moyen) inférieure 10 μm , de préférence de 2 à 7 μm et une surface spécifique supérieure à 10 m^2/g , de préférence de 15 à 25 m^2/g .

Cette charge est, de préférence, non réactive, c'est-à-dire qu'elle ne comporte pas de groupes susceptibles de polymériser lors de la photopolymérisation de la composition.

Avantageusement, cette charge peut être choisie parmi les polymères particuliers du groupe constitué par des polyamides, des polyacrylates tels que le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), des

polyoléfinés éventuellement fluorés tels que le polytétrafluorure d'éthylène (PTFE), des polysaccharides, tels que de l'amidon.

Il est entendu que les polymères
5 susmentionnés sont sous forme de poudre présentant les caractéristiques susmentionnées.

Un polyamide particulièrement avantageux est un polyamide fourni par Atofina sous la dénomination Orgasol 2001 UD NAT2, ce polyamide
10 présentant une taille moyenne de particules de 5 μm et une surface spécifique d'environ 20 m^2/g . Ce polyamide présente en particulier d'excellentes propriétés mécaniques, comme une contrainte à la rupture de 48 Mpa et un allongement à la rupture de 5%.

Un PMMA pouvant être utilisé très
15 avantageusement dans le cadre de cette invention peut être celui fourni par Atoglas, UCB, qui présente une taille moyenne de particules allant de 5 à 10 μm et une surface spécifique de 12 m^2/g . Ce PMMA présente en
20 particulier une contrainte à la rupture de 62 Mpa et un allongement à la rupture de 2,5%.

Un PTFE pouvant être utilisé très
avantageusement dans le cadre de cette invention est celui fourni par Goodfellow, qui présente une taille
25 moyenne de particules allant de 2 à 4 μm et une surface spécifique de 35 m^2/g . Ce PTFE présente en particulier une contrainte à la rupture de 35 Mpa et un allongement à la rupture supérieure à 100%.

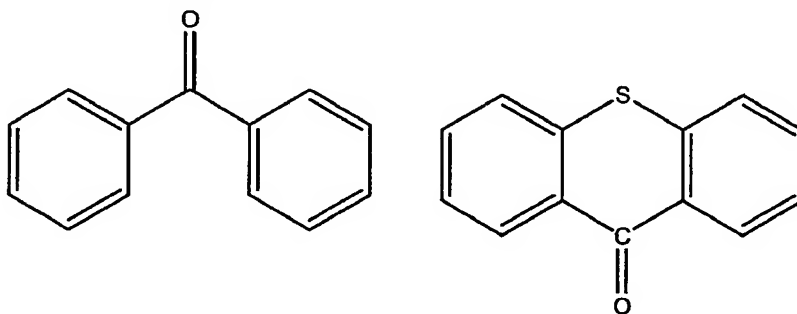
Des polysaccharides pouvant être utilisés
30 avantageusement sont l'amidon soluble fourni par VWR.

De préférence, la charge particulaire non siliconée de la composition est présente dans la composition à une teneur allant de 10 à 25% en poids par rapport au poids total de la composition.

5

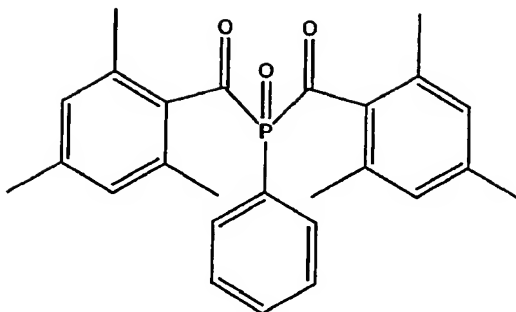
La composition selon l'invention comprend également un ou plusieurs photoinitiateurs, lesdits photoinitiateurs étant des espèces, dont la photolyse libère des espèces réactives. En l'occurrence dans le
10 cadre de cette invention, ces photoinitiateurs sont aptes, après photolyse, à libérer des radicaux libres.

Des photoinitiateurs conformes à la
15 présente invention peuvent être des cétones aromatiques, telle la benzophénone, la thioxanthone de formules représentées ci-dessous :



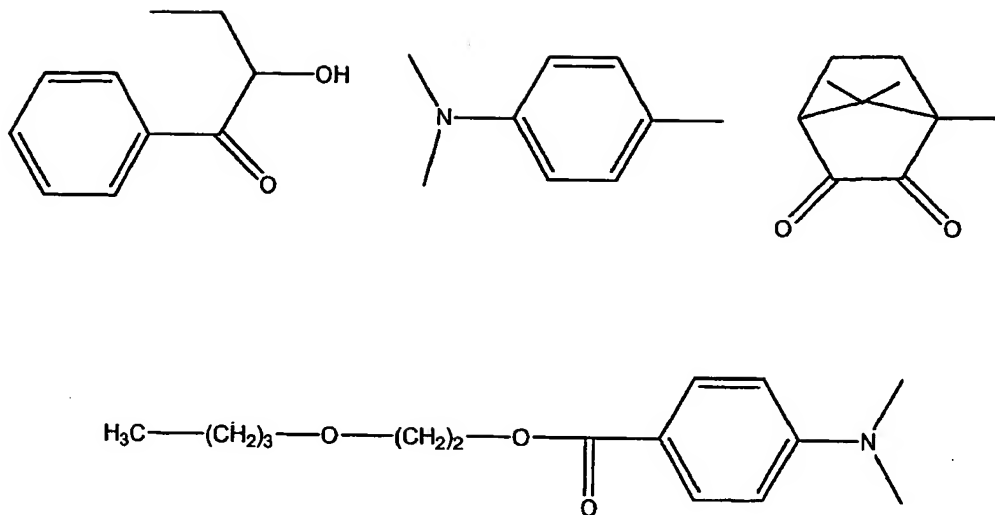
Des photoinitiateurs particulièrement
20 efficaces dans le cadre de cette invention peuvent être également des initiateurs de type bis-acyl phosphine oxide (dit de type BAPO), telle que le photoinitiateur Irgacure 819 commercialisé par la société CIBA représenté par la formule suivante :

25



Ce photoinitiateur présente l'avantage de se décomposer, sous l'action d'une lumière UV, en
5 quatre radicaux libres pouvant chacun initier la réticulation de la composition de l'invention et permet d'accélérer grandement la vitesse de polymérisation par rapport à des photoamorceurs classiques, ne se dégradant qu'en 1 ou 2 radicaux libres sous l'action de
10 la lumière UV.

D'autres photoinitiateurs particulièrement efficaces sont également ceux répondant aux formules représentées ci-dessous :



De préférence, le photoinitiateur est
présent dans la composition à une teneur allant de 0,1
5 à 2% en poids par rapport au poids total de la
composition.

Avantageusement, la composition selon
l'invention peut comprendre, en outre, un composé
10 élastomère ou une composition élastomérique, telle que
celle commercialisée par Ugine Dentaire sous la
dénomination Plastiform®.

On précise que, dans ce qui précède et ce
qui suit, on entend par composé élastomère ou
15 composition élastomérique un composé ou une composition
polymérique présentant une température de transition
vitreuse comprise entre 20 et 70°C.

Parmi les composés élastomères susceptibles
d'entrer avantageusement dans la composition de
20 l'invention, on peut citer les copolymères
(éthylène/acétate de vinyle), les copolymères
(hexafluoropropylène/fluorure de vinylidène).

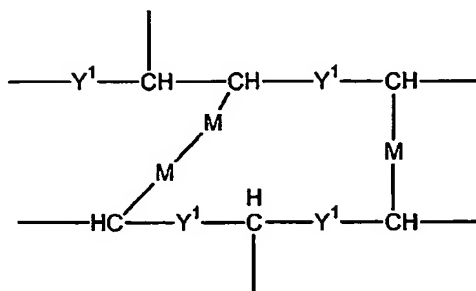
Avantageusement, le composé élastomère et/ou la composition élastomérique est (sont) présent(s), dans la composition, à une teneur allant de 20 à 60% en poids par rapport au poids total de la composition.

La présence d'un élastomère dans la composition contribue à améliorer sa résistance sous l'effet de son poids, c'est-à-dire la capacité pour cette composition à conserver sa forme après une déformation.

Avantageusement, de manière à avoir une composition présentant des propriétés mécaniques encore améliorées, la composition de l'invention peut comprendre également au moins une résine polyester, de préférence réticulée.

Selon l'invention, on entend par résine polyester une résine résultant de la réaction d'un composé anhydride avec un diol.

Une résine polyester adéquate peut être une résine comprenant, après polymérisation, le motif de formule suivante:



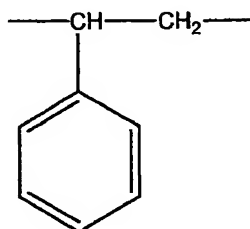
dans laquelle :

- M est un motif issu d'un monomère styrénique ou acrylate ;

- Y¹ représente un groupe de formule :



Un exemple de résine polyester particulière est celle
5 pour laquelle M répond à la formule :



Des résines polyesters appropriées sont notamment
10 disponibles chez Gazechim sous la dénomination
Norsodyne, chez Dow Plastics, chez BASF.

Afin de diminuer les propriétés collantes
de la composition de l'invention, on peut
15 avantageusement incorporer à celle-ci au moins une
huile, de préférence une huile non siliconée. Cette
huile peut être une huile végétale ou une huile de
synthèse, telle que les huiles de marque Voltalef®
répondant à la formule générale :

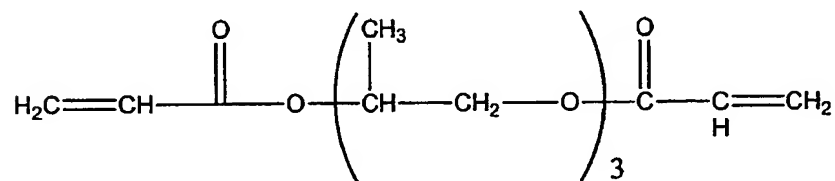


avec n étant un entier allant de 3 à 4.

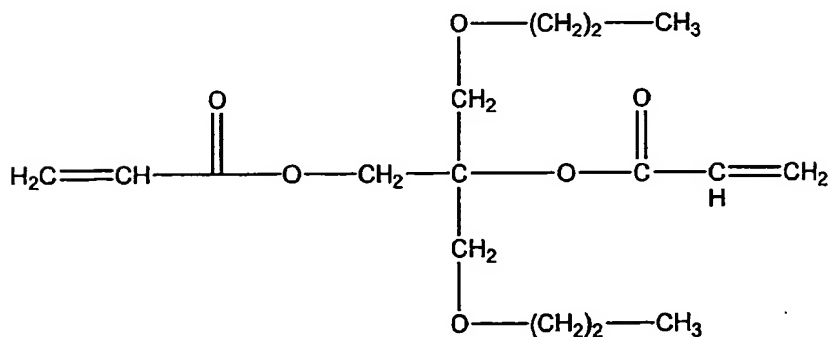
De préférence, l'huile est présente dans la
composition à une teneur allant de 0,5 à 3% en poids
25 par rapport au poids total de la composition.

La composition peut comprendre également un ou plusieurs solvants réactifs, c'est-à-dire des solvants aptes à solubiliser les résines tout en étant apte à réagir au cours de la photopolymérisation.

- 5 Le solvant réactif peut être choisi parmi les solvants répondant à l'une des formules suivantes :



Tripropylène glycol diacrylate (TPGDA)



2-néopentylglycol diacrylate propoxylé (PONPGDA)
et les mélanges de ceux-ci.

- 10 La teneur en solvant réactif peut être de 40 à 80% en poids de celui des résines époxyvinylester ou uréthaneacrylate.

Les compositions de l'invention peuvent être utilisées dans de nombreux domaines. Ainsi, elles peuvent être utilisées pour la réalisation de pièces moulées et de maquettes calcinables pour des nombreuses applications.

En particulier, les compositions de l'invention peuvent être utilisées dans le domaine dentaire.

Ainsi, l'invention a pour objet également l'utilisation d'une composition telle que décrite précédemment, pour la fabrication d'une préforme et/ou une maquette de prothèse dentaire, plus particulièrement d'une prothèse dentaire adjointe amovible.

On précise que, dans ce qui précède et ce qui suit, on entend par préforme, un projet réalisé avec la composition de l'invention, ledit projet étant destiné à définir la structure de futures prothèses fixées ou amovibles. Par exemple, une préforme peut être un élément type d'une prothèse dentaire amovible, tels que la plaque, les crochets, les barres. Cette préforme sert de base au prothésiste dentaire, pour réaliser une maquette de la future prothèse dentaire, la maquette correspondant à l'ensemble des préformes assemblés susmentionnées. A cette maquette, le prothésiste peut adjoindre des éléments complémentaires adéquats par exemple, en cire, tels que des dents de remplacement. Une fois la maquette finalisée, celle-ci est photopolymérisée afin de conserver sa forme modelée.

Ainsi, l'invention a trait également à une préforme et/ou une maquette à base d'une composition photopolymérisable telle que décrite précédemment.

Une telle maquette peut être réalisée par
5 un procédé comprenant les étapes suivantes :

- une étape de prise d'empreinte, effectuée en appliquant sur une partie buccale à pourvoir d'une prothèse, un matériau adéquat, de manière à obtenir une empreinte de ladite partie buccale ;

10 - une étape de réalisation d'un modèle en plâtre, consistant à couler du plâtre dans l'empreinte précédemment préparée ;

- une étape de modelage sur le modèle en plâtre de la maquette désirée avec la composition
15 photopolymérisable telle que décrite précédemment ;

- une étape de photopolymérisation de ladite maquette ;

- une étape de séparation de ladite maquette ainsi photopolymérisée du modèle en plâtre.

20 Comme mentionné précédemment, cette maquette sert de base à la réalisation d'une prothèse dentaire.

Ainsi, l'invention a également pour objet un procédé d'élaboration d'une prothèse dentaire
25 comprenant successivement :

- la mise en œuvre du procédé d'élaboration de la maquette décrit précédemment ;

- une étape de mise en revêtement dans un cylindre de ladite maquette, à l'issue de laquelle l'on
30 obtient un moule en revêtement de la prothèse dentaire ;

- une étape de calcination de ladite maquette ;

- une étape de remplissage du moule en revêtement par un métal ou alliage métallique fondu, suivie d'un refroidissement, de manière à solidifier le métal ou alliage métallique ;

- une étape de destruction du moule en revêtement, de manière à libérer la prothèse dentaire.

L'étape de prise d'empreinte, étape préliminaire à la réalisation de la maquette, consiste à reproduire en négatif la partie buccale à pourvoir d'une prothèse, de façon à obtenir une empreinte de cette partie. Plus précisément, cette étape consiste, à interposer dans la cavité buccale, par exemple, un porte-empreinte, c'est-à-dire un dispositif de forme adaptée comprenant le matériau à empreinte. Ce matériau à empreinte est un matériau à prise rapide, c'est-à-dire qui a la capacité, après moulage, de durcir à température ambiante. De tels matériaux peuvent être choisis, par exemple, parmi les alginates, les hydrocolloïdes.

Cette empreinte sert de base pour la réalisation d'un modèle en plâtre, qui correspond au maître-modèle, ledit maître-modèle étant réalisé par coulée de plâtre dans l'empreinte précédemment citée.

Grâce aux propriétés inhérentes aux compositions de l'invention (à savoir malléabilité, élasticité), celles-ci peuvent être directement appliquées sur le maître-modèle afin de constituer la maquette de la prothèse dentaire. Cette étape de modelage consiste, plus précisément, à former sur le

maître-modèle les éléments précurseurs (ou préformes) de la future prothèse, à savoir par exemple la plaque base, les crochets, les éventuelles barres, qui vont constituer par exemple le futur châssis de la prothèse, 5 l'ensemble de ces préformes constituant une maquette de la future prothèse dentaire. Une fois le modelage achevé, la maquette en composition est photopolymérisée, au cours d'une étape de photopolymérisation, ladite étape pouvant se dérouler 10 au fur et à mesure de la construction des éléments constitutifs de la maquette ou à l'issue de l'élaboration de la maquette.

Plus précisément, cette étape de photopolymérisation peut s'effectuer en soumettant les 15 éléments constitués à partir des compositions de l'invention à une lumière UV, fournie par exemple par une lampe UV émettant une lumière de longueur d'onde allant de 400 à 500 nm.

Une fois la photopolymérisation achevée, 20 la maquette ainsi photopolymérisée est séparée du modèle en plâtre. Cette maquette présente la particularité de conserver, après ladite séparation, sa forme initiale (à savoir la forme établie sur le modèle en plâtre), en raison des propriétés élastiques des 25 compositions photopolymérisables de l'invention.

Cette maquette sert de base à la réalisation de la prothèse dentaire.

On précise que cette maquette peut être éventuellement finalisée par façonnage d'éléments 30 adéquats sur celle-ci en des matériaux, tels que de la

cire, lesdits éléments pouvant être par exemple, des dents de remplacement.

Le procédé de réalisation de la prothèse dentaire, selon l'invention comprend, comme mentionné précédemment, la mise en œuvre du procédé d'élaboration d'une maquette tel qu'exposé ci-dessus.

La maquette subit ensuite une étape de mise en revêtement dans un cylindre, ladite étape consistant à recouvrir de revêtement le matériau de la maquette. A l'issue de cette étape de mise en revêtement, l'on obtient un moule en revêtement de la prothèse dentaire, ce moule épousant la forme de la maquette.

On précise que, par revêtement, on entend, dans ce qui précède et ce qui suit, un matériau de moulage réfractaire.

Le procédé comprend, après l'étape de mise en revêtement, une étape de calcination de la maquette. Plus précisément, cette étape consiste à chauffer à une température adéquate l'ensemble constitué du moule en revêtement et de la maquette à base de composition photopolymérisable de l'invention. Cette température est choisie de manière à calciner la maquette, cette température pouvant être une température de 1000°C sous air.

A l'issue de cette étape, la composition photopolymérisable de l'invention, du fait de son caractère calcinable, a disparu sans laisser de résidus et il subsiste uniquement le moule en revêtement de la prothèse dentaire.

Ce moule en revêtement est ensuite rempli d'un métal, de préférence un métal noble (tel que Ag, Pd, Pt) ou alliage métallique fondu tel qu'un alliage à base de chrome, de cobalt, de titane. Après
5 refroidissement s'accompagnant d'une solidification dudit métal ou alliage, le moule en revêtement est détruit, par exemple, par fracture, de manière à libérer la prothèse dentaire métallique.

10 Grâce à l'utilisation des compositions photopolymérisables de l'invention, le procédé d'élaboration d'une prothèse dentaire de l'invention se révèle être plus rapide et moins coûteux que les
procédés classiques, tels que celui exposé dans la
15 partie état de la technique antérieure de la présente description.

En effet, l'utilisation des compositions selon l'invention pour réaliser une maquette de prothèse dentaire permet de s'affranchir de deux étapes
20 classiques des procédés d'élaboration de prothèse dentaire, à savoir l'étape de prise d'empreinte en gélatine ou en silicone par contre-moulage du modèle en plâtre et l'étape de réalisation d'un modèle en revêtement, par coulée du revêtement dans l'empreinte
25 en gélatine ou en silicone. Par conséquent, l'on assiste, grâce à l'invention, à un gain de temps considérable et également à une réduction de la consommation en revêtement.

De plus, le fait de placer uniquement la
30 maquette à base d'une composition de l'invention dans le cylindre pour la mise en revêtement permet d'obtenir

un gain de place conséquent dans ce cylindre par rapport aux mises en revêtement réalisés classiquement à partir d'une maquette généralement en cire modelée sur un modèle en revêtement. Grâce au gain de place
5 obtenu, il est ainsi possible, selon l'invention, d'effectuer la mise en revêtement simultanée de plusieurs maquettes dans un même cylindre.

L'invention va maintenant être décrite en
10 référence aux exemples suivants donnés à titre illustratif et non limitatif.

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

Les compositions présentées ci-dessous et
15 conformes à l'invention sont des compositions présentant les critères suivants :

- un faible retrait (<1%) après photopolymérisation ;
- une contrainte à la rupture comprise
20 entre 10 et 100 Mpa tout en possédant un allongement à la rupture d'environ 5% ;
- une viscosité importante pour faciliter la mise en œuvre, sous forme d'une pâte, pour modeler les préformes désirées ;
- 25 - une certaine mémoire de forme ou rigidité intrinsèque ;
- un pouvoir collant faible avant photopolymérisation ;
- un taux de calcination de 100% à 1000°C
30 sous air ;
- un caractère élastique.

EXEMPLE 1.

Une composition photopolymérisable conforme
5 à l'invention et présentant les caractéristiques
susmentionnées comprend les éléments suivants : .

	- Résine époxyvinylester CN104:	25%
	- Résine uréthane acrylate CN934 :	10%
10	- Polyamide 12 Orgasol :	9,7%
	- Initiateur Irgacure :	0,3%
	- Elastomère Escorène :	55%

EXEMPLE 2.

15 Une composition photopolymérisable conforme
à l'invention et présentant les caractéristiques
susmentionnées comprend les éléments suivants :

20	- Résine époxyvinylester CN104:	35,9%
	- Résine uréthane acrylate CN934 :	24,0%
	- Huile Voltalef® :	2,0%
	- Polyamide 12 Orgasol :	10,5%
	- Résine polyester Norsodyne G703 :	10,0%
25	- Photoinitiateur Irgacure 819 :	0,1%

EXEMPLE 3.

30 Une composition photopolymérisable conforme
à l'invention comprend les constituants suivants :

	- Résine époxyvinylester CN104 :	52,5%
	- Résine uréthane acrylate :	22,5%

- Huile Voltalef® 1S : 10,2%
- Polyamide 6 Orgasol : 10,5%
- Cellulose Whatman : 4,0%
- Photoinitiateur Irgacure 819 : 0,3%

5

EXEMPLE 4.

Une composition photopolymérisable conforme
à l'invention comprend les éléments suivants :

10

- Résine époxyvinylester CN104 : 37,0%
 - Résine uréthane acrylate CN934 : 6,9%
 - Huile végétale : 2,4%
 - TPGDA* : 24,7%
 - Amidon soluble Prolabo : 25,2%
 - Acétate de cellulose Whatman : 3,7%
 - Photoinitiateur Irgacure : 0,1%
- *Tripropylèneglycoldiacrylate

15

20 EXEMPLE 5.

Une composition photopolymérisable conforme
à l'invention comprend les éléments suivants :

25

- Résine époxyvinylester CN104 : 39,0%
- Résine uréthane acrylate CN934 : 6,5%
- PLASTIFORM : 27,4%
- ORGASOL 2001 UD NAT2 : 26,5%
- Photoinitiateur Irgacure : 0,6%

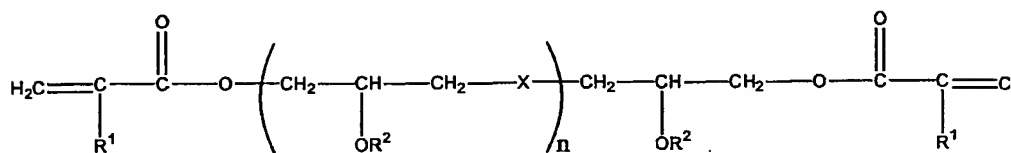
30

REVENDEICATIONS

1. Composition photopolymérisable
comprenant :

- 5 - au moins une résine époxyvinylester ;
 - au moins une résine uréthane acrylate ;
 - au moins une charge particulaire
organique non siliconée présentant une taille moyenne
de particules inférieure à 10 μm et une surface
10 spécifique supérieure à 10 m^2/g ;
 - au moins un photoinitiateur.

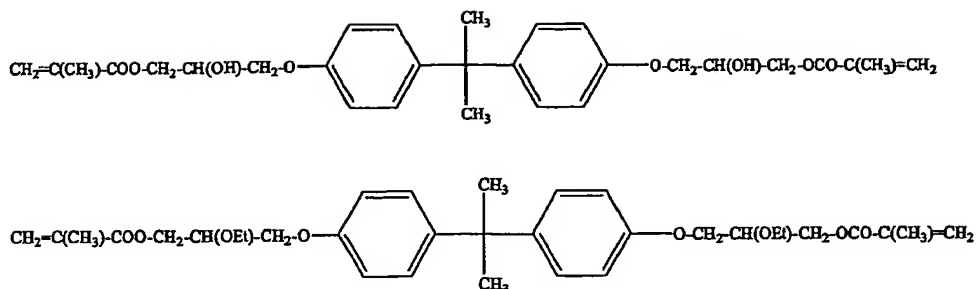
2. Composition photopolymérisable selon la
revendication 1, dans laquelle la résine
15 époxyvinylester répond à la formule :



dans laquelle :

- R^1 représentant un atome d'hydrogène ou un
groupe méthyle ;
20 - R^2 représente un atome d'hydrogène ou un
groupe alkyle comportant de 1 à 3 atomes de carbone ;
 - X représente un motif bisphénolique A ;
 - n est un entier allant de 1 à 10.

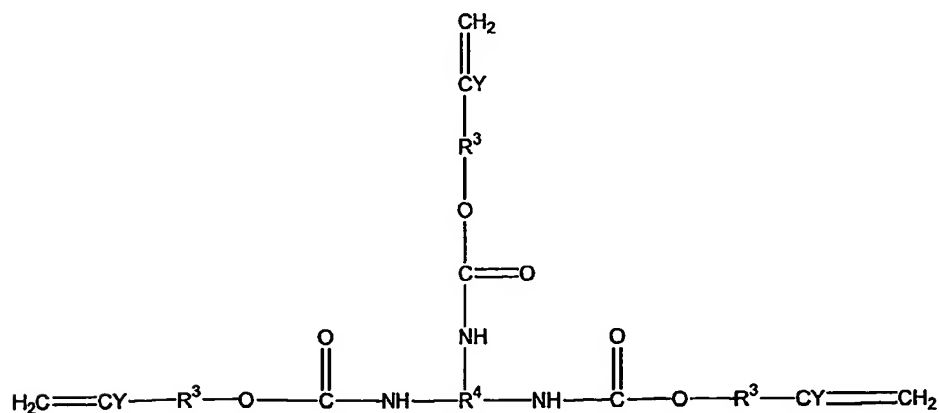
25 3. Composition photopolymérisable selon la
revendication 1 ou 2, dans laquelle la résine
époxyvinylester est choisie parmi les résines de
formules suivantes :



5 avec Et représentant un groupe éthyle.

4. Composition photopolymérisable selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle la résine époxyvinylester est présente dans la
10 composition à une teneur allant de 18 à 50% en poids par rapport au poids total de la composition.

5. Composition photopolymérisable selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle la résine uréthane acrylate répond à la
15 formule générale suivante :



dans laquelle :

- R^3 représente un groupe de formule $-\text{CH}_2-$
 $(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{CO}-$ avec n étant un entier égal à 1 ou 2 ;

5

- Y représente H ou $-\text{CH}_3$;

- R^4 représente un groupe alkylène
comportant de 1 à 10 atomes de carbone.

10

6. Composition photopolymérisable selon
l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans
laquelle la résine uréthane acrylate est présente, dans
la composition, à une teneur allant de 1 à 50% en poids
par rapport au poids total de la composition.

15

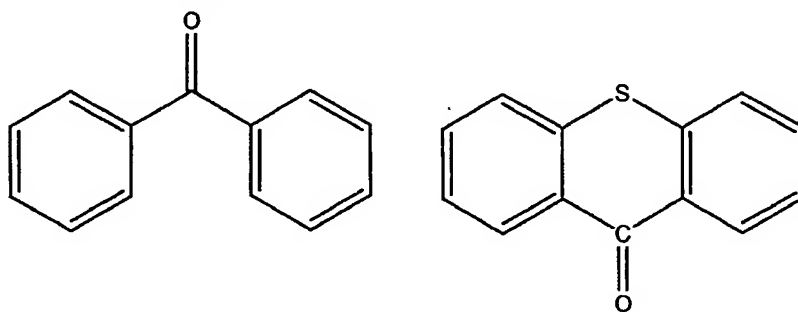
7. Composition photopolymérisable selon
l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans
laquelle la charge particulaire organique non siliconée
est choisie parmi les polymères particuliers du groupe
20 constitué par les polyamides, les polyacrylates, les
polyoléfines éventuellement fluorés, les
polysaccharides.

8. Composition photopolymérisable selon
25 l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans
laquelle la charge particulaire organique non siliconée
est présente dans la composition à une teneur allant de
10 à 25% en poids par rapport au poids total de la
composition.

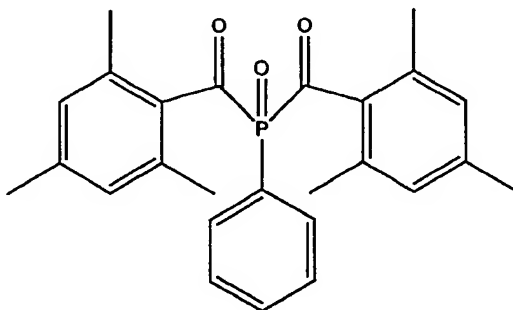
30

9. Composition photopolymérisable selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans laquelle le photoinitiateur est choisi parmi les cétones aromatiques, les composés bis-acyl phosphine oxide.

10. Composition photopolymérisable selon la revendication 9, dans laquelle le photoinitiateur correspond à des cétones aromatiques répondant aux formules suivantes :

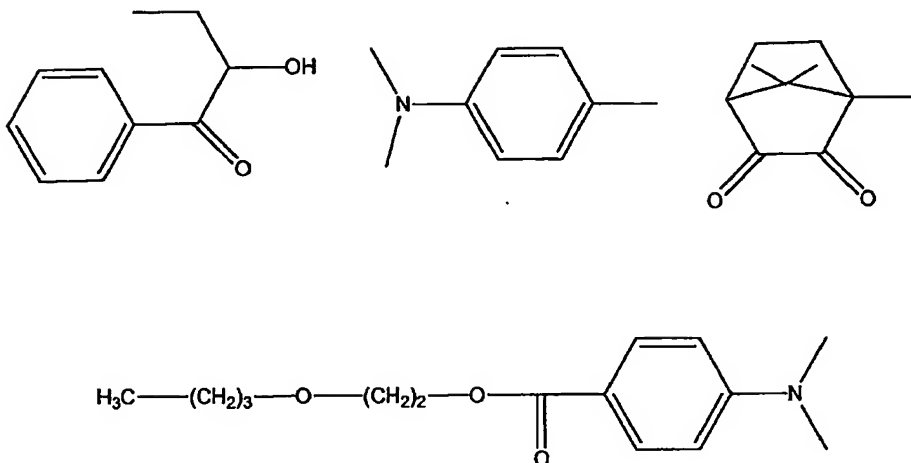


11. Composition photopolymérisable selon la revendication 9, dans laquelle le photoinitiateur correspond à un composé bis-acyl phosphine oxide de formule suivante :



12. Composition photopolymérisable selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans

laquelle le photoinitiateur répond à l'une des formules suivantes :



5

13. Composition photopolymérisable selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans laquelle le photoinitiateur est présent dans la composition en une teneur allant de 0,1 à 2% en poids par rapport au poids total de la composition.

14. Composition photopolymérisable selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, comprenant, en outre, au moins un composé élastomère et/ou une composition élastomérique.

15. Composition photopolymérisable selon la revendication 14, dans laquelle le composé élastomère est un composé choisi parmi les copolymères (éthylène/acétate de vinyle), les copolymères (hexafluoropropylène/fluorure de vinylidène).

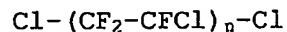
16. Composition photopolymérisable selon la revendication 14 ou 15, dans laquelle le composé élastomère et/ou la composition élastomérique est (sont) présent(s), dans la composition, à une teneur
5 allant de 20 à 60% en poids par rapport au poids total de la composition.

17. Composition photopolymérisable selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, comprenant,
10 en outre, au moins une résine polyester.

18. Composition photopolymérisable selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, comprenant, en outre, au moins une huile.
15

19. Composition photopolymérisable selon la revendication 18, dans laquelle l'huile est une huile non siliconée.

20. Composition photopolymérisable selon la revendication 18 ou 19, dans laquelle l'huile est une huile de formule :



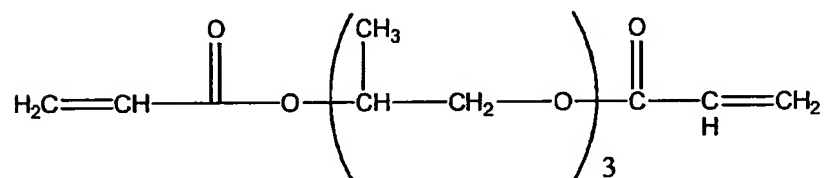
avec n étant un entier allant de 3 à 4.

25

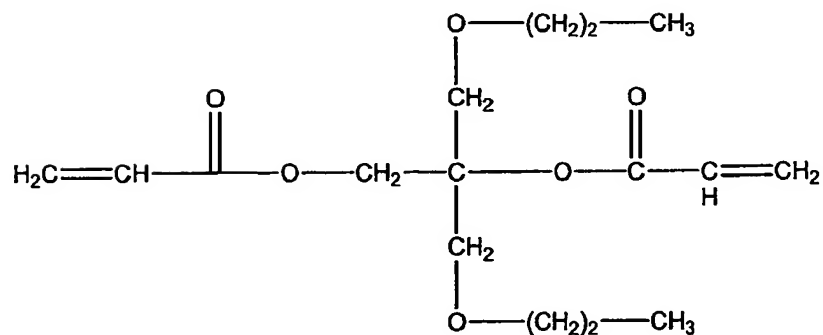
21. Composition photopolymérisable selon l'une quelconque des revendications 18 à 20, dans laquelle l'huile est présente, dans la composition, à une teneur allant de 0,5 à 3% en poids par rapport au
30 poids total de la composition.

22. Composition photopolymérisable selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, comprenant, en outre, au moins un solvant réactif.

5 23. Composition photopolymérisable selon la revendication 22, dans laquelle le solvant réactif est choisi parmi les solvants répondant à l'une des formules suivantes :



Tripropylène glycol diacrylate (TPGDA)



10 2-néopentylglycol diacrylate propoxylé (PONPGDA)
et les mélanges de ceux-ci.

24. Utilisation d'une composition photopolymérisable selon l'une quelconque des revendications 1 à 23 pour la fabrication d'une préforme et/ou d'une maquette de prothèse dentaire.

5

25. Préforme de prothèse dentaire à base d'une composition photopolymérisable selon l'une quelconque des revendications 1 à 23.

10

26. Maquette de prothèse dentaire à base d'une composition photopolymérisable selon l'une quelconque des revendications 1 à 23.

27. Procédé de préparation d'une maquette
15 de prothèse dentaire comprenant les étapes suivantes :

- une étape de prise d'empreinte, effectuée en appliquant sur une partie buccale à pourvoir d'une prothèse, un matériau adéquat, de manière à obtenir une empreinte de ladite partie buccale ;

20

- une étape de réalisation d'un modèle en plâtre, consistant à couler du plâtre dans l'empreinte précédemment préparée ;

- une étape de modelage sur le modèle en plâtre de la maquette désirée avec la composition
25 photopolymérisable telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 23;

- une étape de photopolymérisation de ladite maquette ;

- une étape de séparation de ladite
30 maquette ainsi photopolymérisée du modèle en plâtre.

28. Procédé de préparation d'une prothèse dentaire, comprenant:

- la mise en œuvre du procédé d'élaboration de la maquette selon la revendication 27 ;
- 5 - une étape de mise en revêtement dans un cylindre de ladite maquette, à l'issue de laquelle l'on obtient un moule en revêtement de la prothèse dentaire ;
- une étape de calcination de ladite
10 maquette ;
- une étape de remplissage du moule en revêtement par un métal ou alliage métallique fondu, suivie d'un refroidissement, de manière à solidifier le métal ou alliage métallique ;
- 15 - une étape de destruction du moule en revêtement, de manière à libérer la prothèse dentaire.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
27 janvier 2005 (27.01.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2005/007743 A3

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C08L 63/10, 75/16, A61C 13/00, A61K 6/083

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2004/050333

(22) Date de dépôt international : 15 juillet 2004 (15.07.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
03 50334 16 juillet 2003 (16.07.2003) FR

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) : COM-
MISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE [FR/FR];
31-33, rue de la Fédération, F-75752 Paris 15ème (FR).
CERAM FIXE [FR/FR]; 71-73, rue Henri Martin, B.P.
0647, F-37206 Tours Cedex 3 (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : GRECH,
Eric [FR/FR]; 9, rue Félix Nadar, F-37100 Tours (FR).
BESNARD, Olivier [FR/FR]; 89, rue de Beigneux,
F-37250 Veigne (FR). LEBRET, Bruno [FR/FR]; 12,
rue du Castel, F-37300 Joue-les-Tours (FR). PENNARD,
Jacky [FR/FR]; 12, chemin des Esnault, F-37270 Veretz
(FR). PENNARD, Franck [FR/FR]; 96, rue de Sardelle,
F-37250 Veigne (FR).

(74) Mandataire : LEHU, Jean; Brevatome, 3, rue du Docteur
Lancereaux, F-75008 Paris (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,
MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI,
SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues

(88) Date de publication du rapport de recherche
internationale: 17 mars 2005

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: PHOTOPOLYMERIZABLE COMPOSITION BASED ON AN EPOXYVINYLESTER RESIN AND A URETHANE
ACRYLATE RESIN AND USE THEREOF FOR MAKING DENTAL PROSTHESIS PREFORMS AND/OR MODELS

(54) Titre : COMPOSITION PHOTOPOLYMERISABLE A BASE D'UNE RESINE EPOXYVINYLESTER ET D'UNE RESINE
URETHANE ACRYLATE ET UTILISATION DE LADITE COMPOSITION POUR REALISER DES PREFORMES ET/OU DES
MAQUETTES DE PROTHESES DENTAIRES

(57) Abstract: The invention concerns a photopolymerizable composition comprising: at least one epoxyvinylester resin, at least
one urethane acrylate resin, at least one organic silicon-free particulate filler having an average particle size less than 10 µm and a
specific surface more than 10 m²/g, at least one photoinitiator. Said composition is in particular useful for making dental prosthesis
preforms and models.

(57) Abrégé : La présente invention a trait à une composition photopolymérisable comprenant : au moins une résine époxyvinylester
; au moins une résine uréthane acrylate ; au moins une charge particulaire organique non siliconée présentant une taille moyenne de
particules inférieure à 10 µm et une surface spécifique supérieure à 10 m²/g ; au moins un photoinitiateur. Cette composition trouve
notamment son application dans la fabrication de préformes et de maquettes de prothèse dentaire.

WO 2005/007743 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC1/FR2004/050333

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08L63/10 C08L75/16 A61C13/00 A61K6/083

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L C08F A61C A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 073 995 A (BAYER AG) 16 March 1983 (1983-03-16)	1-26
A	page 21, lines 13-16 page 28, lines 1-19	27, 28
X	EP 0 188 232 A (NIPPON PAINT CO LTD) 23 July 1986 (1986-07-23) page 10, lines 4-7 claims	1-26



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 January 2005

Date of mailing of the international search report

19/01/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Andriollo, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2004/050333

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0073995	A	16-03-1983	DE 3135113 A1	24-03-1983
			AT 27283 T	15-06-1987
			DE 3276368 D1	25-06-1987
			EP 0073995 A1	16-03-1983
			JP 1639784 C	18-02-1992
			JP 3002161 B	14-01-1991
			JP 58052303 A	28-03-1983
			US 4437836 A	20-03-1984
EP 0188232	A	23-07-1986	JP 1764560 C	28-05-1993
			JP 4056842 B	09-09-1992
			JP 61162501 A	23-07-1986
			AU 574549 B2	07-07-1988
			AU 5180486 A	17-07-1986
			CA 1272541 A1	07-08-1990
			DE 3675950 D1	17-01-1991
			EP 0188232 A2	23-07-1986
			US 4937173 A	26-06-1990

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/FR2004/050333

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C08L63/10 C08L75/16 A61C13/00 A61K6/083

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08L C08F A61C A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X A	EP 0 073 995 A (BAYER AG) 16 mars 1983 (1983-03-16) page 21, ligne 13-16 page 28, ligne 1-19 -----	1-26 27,28
X	EP 0 188 232 A (NIPPON PAINT CO LTD) 23 juillet 1986 (1986-07-23) page 10, ligne 4-7 revendications -----	1-26

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *G* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

11 janvier 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

19/01/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Andriollo, G

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De la demande internationale No

PCT/FR2004/050333

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0073995	A	16-03-1983	DE 3135113 A1	24-03-1983
			AT 27283 T	15-06-1987
			DE 3276368 D1	25-06-1987
			EP 0073995 A1	16-03-1983
			JP 1639784 C	18-02-1992
			JP 3002161 B	14-01-1991
			JP 58052303 A	28-03-1983
			US 4437836 A	20-03-1984
EP 0188232	A	23-07-1986	JP 1764560 C	28-05-1993
			JP 4056842 B	09-09-1992
			JP 61162501 A	23-07-1986
			AU 574549 B2	07-07-1988
			AU 5180486 A	17-07-1986
			CA 1272541 A1	07-08-1990
			DE 3675950 D1	17-01-1991
			EP 0188232 A2	23-07-1986
			US 4937173 A	26-06-1990